

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-269074

⑬ Int. Cl.⁹

C 09 D 167/02
B 21 D 22/20
22/28

識別記号

PLB

E
B

庁内整理番号

8933-4J
9043-4E
9043-4E※

⑭ 公開 平成3年(1991)11月29日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板に使用する熱可塑性ポリエステル樹脂
組成物および絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板および絞りしごき缶

⑯ 特 願 平2-307599

⑰ 出 願 平2(1990)11月14日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)11月15日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-296450

㉑ 発 明 者 和 気 亮 介 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広
畑製鐵所内

㉒ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉓ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

㉔ 代 理 人 弁理士 大関 和夫
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板に使用する熱可
塑性ポリエステル樹脂組成物および絞りしご
き缶用樹脂被覆鋼板および絞りしごき缶

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶性ポリエステル95～5wt%と非晶性
ポリエステル5～95wt%とを熱溶解反応させ、
下記式で定義されるアロイ化率を5～50%とし
たことを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板
に使用する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

記

$$\frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \times 100 = \text{アロイ化率}(\%)$$

又は

$$\frac{T_{g1} - T_{g2}}{T_{g1} - T_{g2}} \times 100 = \text{アロイ化率}(\%)$$

T_{m1} 又は T_{g1} : 原料の結晶性ポリエステル樹脂の
融点又はガラス転移温度

T_{m2} 又は T_{g2} : 原料の結晶性ポリエステル樹脂と
非晶性ポリエステル樹脂を完全熱
溶解反応させた時の融点又はガラ
ス転移温度、即ち同じモノマー組
成をもつランダム共重合体ポリエ
ステル樹脂の融点又はガラス転移
温度

T_{m2} 又は T_{g2} : 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物
の融点又はガラス転移温度

(2) 片面にSnめっきを、他面にクロメート処理
を施した鋼板のクロメート処理面上に、請求項(1)
の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を被覆したこ
とを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板。

(3) 請求項(2)の絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板の
樹脂組成物被覆面が缶内面に、Snめっき面が缶外
面になるように絞りしごき加工したことを特徴と
する絞りしごき缶。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板に使用

する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物および絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板および絞りしごき缶に関するものである。

(従来の技術)

従来、絞りしごきに対する加工性に顕著に優れており、内面に樹脂被覆を備えた状態で、しごき率が60%以上の高度のしごき率でのしごき加工が可能となると共に、絞りしごき加工により、樹脂被膜の密着性、耐腐食性および外観特性に優れた絞りしごき缶を得ることができる絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板が、特開昭60-168643号公報に提案されている。

その提案内容は、絞りしごき缶としたとき内側となるべき最表面に配向可能で、且つ腐食成分に対してバリアー性を有するポリエチレンテレフタレート樹脂等の熱可塑性樹脂の被覆層と、この被覆層の下に密着下地となるクロム水和酸化物等の無機酸化物被覆層を有し、且つ絞りしごき缶としたとき外側となるべき面にSn等の展延性金属のメッキ層を有することを特徴とする絞りしごき缶用

樹脂被覆鋼板である。

(発明が解決しようとする課題)

このような絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板を絞りしごき成形して、樹脂被膜の密着性、耐腐食性および外観特性に優れた絞りしごき缶を得るためには、同公報に明記されるように、絞りしごき加工に際して、絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板の被覆樹脂を適正延伸温度(樹脂の結晶化温度よりも低く、且つガラス転移温度(T_g) $\pm 30^\circ\text{C}$ 以内の温度、たとえば樹脂がPET樹脂の場合、 $40\sim 100^\circ\text{C}$)にする必要がある、一方、公知のエキストルージョンラミネーション法等で製造され、絞りしごき工程に供せられる絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板は通常、常温であるため、従来の製缶工程に樹脂被覆鋼板の予熱工程を付加しなければならないという問題点がある。

本発明は、樹脂被覆鋼板を予熱することなく常温のまま絞りしごき加工に供しても、絞りしごきに対する加工性に顕著に優れており、内面に樹脂被覆を備えた状態で、しごき率が60%以上の高

度のしごき率でのしごき加工が可能となると共に、樹脂被膜の密着性、耐腐食性に優れた絞りしごき缶を得ることができる絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板を提供できる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

また上記特性を有する絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板および絞りしごき缶を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の要旨は次の通りである。

(1) 結晶性ポリエステル95~5wt%と非晶性ポリエステル5~95wt%とを熱溶融反応させ、下記式で定義されるアロイ化率を5~50%としたことを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板に使用する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

記

$$\frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \times 100 = \text{アロイ化率}(\%)$$

又は

$$\frac{T_{g1} - T_{g2}}{T_{g1} - T_{g2}} \times 100 = \text{アロイ化率}(\%)$$

T_{m1} 又は T_{m2} :原料の結晶性ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温度

T_{g1} 又は T_{g2} :原料の結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂を完全熱溶融反応させた時の融点又はガラス転移温度、即ち同じモノマー組成をもつランダム共重合体ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移温度

T_{m2} 又は T_{g2} :熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の融点又はガラス転移温度

(2) 片面にSnめっきを、他面にクロメート処理を施した鋼板のクロメート処理面上に、前項(1)の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を被覆したことを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板。

(3) 前項(2)の絞りしごき缶用樹脂被覆鋼板の樹脂組成物被覆面が缶内面に、Snめっき面が缶外面になるように絞りしごき加工したことを特徴とする絞りしごき缶。

上記 T_{m1} 、 T_{m2} 、 T_{g1} 又は T_{g2} 、 T_{g1} 、 T_{g2} は

示差熱分析計 (Perkin Elmer-7型) を用いて 10℃/分で昇温して得られる融点又はガラス転移温度である。また、結晶性、非晶性の区別は、示差熱分析計を用いて同様の方法で融点のピークが発現するものを結晶性ポリエステル、またガラス転移温度のみ発現するものあるいはガラス転移温度および融点のピークが現れないものを非晶性ポリエステルという。

上記結晶性ポリエステルとは、ポリエチレンテレフタレート (以下、PETと略す)、ポリブチレンテレフタレート (以下、PBTと略す)、ポリエチレンナフタレート (以下、PENと略す) およびその共重合体が例として挙げられるが、これらに限定するものではなく少なくとも融点が 200℃以上の熱可塑性ポリエステルを言う。

上記非晶性ポリエステルとは、ポリエチレンイソフタレート (以下、PEIと略す)、シクロヘキサン・ジメタノール 30mol% のポリエチレンテレフタレートコポリエステル、イソフタル酸 20mol% 以上のポリエチレンテレフタレート、

途中で樹脂が加工される過程で当初非晶質であった PET が加工により一部晶質化し、引続き行われる加工には晶質化しているために耐えられないと考えた。そこで本発明者等は、晶質化しないポリエステル樹脂として、PEI を用いて同じ加工を行った。この PEI は、非晶質であるため予想した通り絞り加工には優れた特性を示したが、引続き行われるしごき加工は、樹脂が加工用のポンチ (しごき加工は、通常 3 個のダイス間に金属をポンチで押し込み、ポンチ/ダイス間でしごき加工される) に付着し缶内面から樹脂が剝離するとともに、缶体をポンチから取り外す (ストリップアウトと言われる) ことができなかった。その他、グリコール成分を変更したポリイソブチレンテレフタレート (PIBTと略す) を使用したり、PET、PEI、更に PBT 等の混合物を使用して同じ絞りしごき加工を行ったが、満足できる結果を得られなかった。即ち結晶化樹脂の成分が多い時は加工性に劣り、非晶質樹脂の成分が多い時はストリップアウト性が悪く、これら三成分を適

ポリアリレート、ポリエステルポリカーボネート等が例として挙げられるが、これらに限定するものではなく、ガラス転移点が 20℃以上、好ましくは 40℃以上の非晶性の熱可塑性ポリエステルを言う。

以下、本発明の内容を更に詳しく説明する。

本発明者等は缶外面となる側に Soめっきを、缶内面となる側にクロメート処理を施した公知の表面処理鋼板のクロメート処理面に公知の方法で各種の熱可塑性樹脂を被覆し、缶内面が常温の樹脂被覆面になるようにして絞りしごき加工を行って缶を製造した。

先ず、本発明者等は熱可塑性樹脂として、公知の PET を選択し、更に、これも公知の非晶質の状態の樹脂を使用した。しかし、公知の方法に従って製造した常温の樹脂被覆鋼板は、軽度な絞りしごき加工には耐えても、本発明者等が目標とする 60% 以上のしごきには耐えられないものであった。この理由について検討した結果、通常の非晶質 PET を用いただけでは、絞りしごき加工の

適混合した範囲では、加工性、ストリップアウト性の両方を満足するものは得られなかった。

次に、本発明者等は PET、PEI の単独組成では勿論のこと、単に混合したのみでは樹脂溶融時に一部エステル交換反応が起こるとしても、それぞれ単味の特性が現れていると考え、本発明者等は、テレフタレートとイソフタレートとの共重合体樹脂を作成し、同様の試験に供したが満足のいく結果は得られなかった。しかし、このテレフタレートとイソフタレートとの共重合体樹脂を使用した試験で極めて限られた樹脂組成の範囲で、略目標に近い特性が得られた。そこで、本発明者等は、得られた結果を鋭意解析した結果、樹脂の結晶性を制御するだけでは過酷な絞りしごき加工に耐えることはできず、樹脂の融点についても制御することが肝要であるとの結論に至った。すなわち、非晶質な状態で絞りしごき加工される際に加工によって極力結晶化せず、且つ適当な温度範囲に融点が存在する樹脂組成物が本発明の目的に合うことを見出した。この樹脂組成物を得る方法

として、PETおよびPEI、すなわち、結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルの好ましくは少なくとも一方が触媒活性を有している状態で結晶性ポリエステル95～5wt%と非晶性ポリエステル5～95wt%とを熱溶解させアロイ化率を5～50%にコントロールした樹脂組成物が絞りしごき缶用の樹脂被覆鋼板用の樹脂として優れたものであることを見出した。ここで触媒活性を有している状態とは、原料ポリエステルの加熱した場合に、分子量（または極限粘度）の上昇をもたらすものを指す。このような触媒活性を有する原料を用いることによりアロイ化に要する時間を短くすることができる。

以下本発明の構成要件の限定理由について説明する。

アロイ化率の限定理由はアロイ化率5%未満では、しごき加工等により発生する熱で晶質部分が增加し、被覆樹脂が高しごき率に追従できない。また、アロイ化率が50%を超えるものでは、被覆樹脂の見掛けの溶融温度が低下し、ストリップ

アウト性を大きく悪化させるからである。

結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルのアロイ化するに当り、その混合比率を（非晶性ポリエステル+ポリエステル樹脂全量×100）を5～95%にした理由について以下説明する。

まず、混合比率を5%以上としたのは、5%未満では、結晶性樹脂の影響が強く、厳しいしごき加工時、延伸により樹脂が加工できない程晶質化するからである。また上限を95%としたのは95%を超えると、見掛けの融点が235℃以下となり、しごき加工時にボンチに融着し、ストリップアウト性が著しく悪くなるからである。実用上、しごき加工時の延伸性およびボンチ打抜き時のストリップアウト性のバランスの観点から、結晶性ポリエステルと非晶性ポリエステルの混合比率を5～95%にしてアロイ化率を5～50%になるようにした樹脂組成物が絞りしごき缶用の樹脂被覆鋼板用樹脂として優れているのである。

(実施例)

以下、実施例に基づき本発明の内容を具体的に

説明する。

缶外面になる側にSn2.8g/mlのめっきを、缶内面になる側にクロメート処理（金属Cr5.5mg/ml、酸化Cr1.8mg/ml）を施した鋼板（板厚0.30mm、硬度T-1相当）のクロメート処理面に、Tダイを用いて、第1表に示した樹脂組成物を50μm被覆した。この時のTダイでの樹脂融解温度は、265～300℃であり、被覆時の鋼板温度は、150～200℃であった。またTダイで樹脂が被覆された鋼板は10秒以内に、100℃以下で急冷した。なお急冷した理由は、高温での樹脂の結晶化を防止するためである。

こうして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、缶内面が樹脂被覆面になるようにして下記の成形条件にて絞りしごき加工を行って缶を製造し、缶内面（樹脂被覆面）の健全性を評価するために、缶の中に1.0%食塩水を入れ、缶体を陽極とし、缶中央部に設置した白金を陰極として+6Vの電圧をかけたときに流れる電流値を測定した（以下、QTV試験と略す）。また同じく缶内面の健全性

を評価する目的で、缶の中に硫酸20g/l、硫酸銅（CuSO₄・7H₂O）50g/lを含む溶液を入れ10分間放置し、液を除去、水洗後に析出したCu（溶液はCuの化学めっき液で樹脂層に欠陥があれば、欠陥部から鉄が溶出して、Cuが置換めっきされる）を観察した（以下、硫酸銅試験と略す）。これらの結果をストリップアウト性評価結果および絞りしごき加工後の缶内面観察結果とともに第2表に示した。

<成形条件>

1. 絞りしごき直前の樹脂温度：常温
2. ブランク径：137mmφ
3. 絞り条件：1st絞り比 B/D = 33/86 mmφ
2nd絞り比 B/D = 50/65 mmφ
4. しごきボンチ径：3段アイアニング65.5mmφ
5. 総しごき率：70.5%

第 1 表

	融可塑性ポリエステル樹脂の組成		DSCに表れるピーク温度						計算式での アロイ化率 (%)
	結晶性ポリエステル	非晶性ポリエステル	T _g ,℃	T _h ,℃	T _h ,℃	T _g ,℃	T _h ,℃	T _g ,℃	
実施例 1	J-125(+1) 80 wt%	A(+2) 20 wt%	255	235	249.7	—	—	—	26.5
実施例 2	J-125(+1) 60 wt%	A(+2) 40 wt%	—	—	—	76.0	72.2	75.7	7.9
実施例 3	J-125(+1) 60 wt%	B(+3) 40 wt%	256	230	243.7	—	—	—	45.2
実施例 4	J-125(+1) 60 wt%	C(+4) 40 wt%	—	—	—	76.0	90.0	76.8	5.7
実施例 5	J-125(+1) 40 wt%	A(+2) 60 wt%	—	—	—	76.0	70.4	75.3	12.5
比較例 1	J-240(+5) 100 wt%	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	J-125(+1) 78 wt%	D(+6) 22 wt%	—	—	—	76.0	72.2	75.9	2.6
比較例 3	—	A(+2) 100 wt%	—	—	—	—	—	68.0	—
比較例 4	J-125(+1) 100 wt%	—	—	—	—	76.0	—	—	—
比較例 5	J-125(+1) 90 wt%	A(+2) 10 wt%	255	238	245.8	—	—	—	54.1

DSC : Perkin Elmer-7型 示差熱分析計

* 1 J-125 : 三井ベクトル(株)製 結晶性ポリエステル(固有粘度0.75dl/g)

* 2 A : 非晶性ポリエステル(IA/TA/EG=50/50/100 mol%, 固有粘度0.85dl/g)

* 3 B : イーストマンコダック社製コポリエステル(TA/CHDH/EG=100/30/70 mol%, 固有粘度0.80dl/g)

* 4 C : バイエル社製ポリエステルポリカーボネート(PC成分25mol%, 固有粘度1.0dl/g)

* 5 J-240 : 三井ベクトル(株)製 低結晶コポリエステル(IA/TA/EG=10/90/100 mol%, 固有粘度0.75dl/g)

* 6 D : 非晶性コポリエステル(IA/TA/EG=90/10/100 mol%, 固有粘度0.85dl/g)

第 2 表

	ストリップアウト性 (ボンチへの樹脂付 着及び傷痕著性)	絞りしごき加工後の 缶内面観察結果	QTV値 mA/缶	硫酸銅試験結果 (銅析出観察)	総合評価
実施例 1	良好	良好	0.5	無	○
実施例 2	良好	良好	0.2	無	○
実施例 3	良好	良好	0.2	無	○
実施例 4	良好	良好	0.2	無	○
実施例 5	良好	良好	1.1	無	○
比較例 1	良好	不良	50.0	有	×
比較例 2	良好	不良	13.0	有	×
比較例 3	不良	良好	25.0	有	×
比較例 4	良好	不良	65.0	有	×
比較例 5	良好	不良	5.0	有	×